

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-081423

(43)Date of publication of application : 25.04.1986

(51)Int.Cl.

C08G 59/20  
C08G 59/50  
C08K 3/22  
C08L 63/00  
// C09D 3/58  
C09J 3/16  
D06M 11/12  
D06M 13/36  
D06M 15/55  
D06M 15/693  
D21H 1/04  
D21H 1/34

(21)Application number : 59-201880

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 28.09.1984

(72)Inventor : KOIKE HIROYUKI  
MORITA MORIJI  
YAMAGUCHI TERUHIRO

## (54) THERMOSETTING COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition useful as a coating compound, etc., having a faint smell, normal temperature curing properties, low-temperature workability, providing a cured material having improved heat resistance, comprising an epoxy resin having plural epoxy groups in the molecule, an aminobenzylamine, and an aromatic diamine.

CONSTITUTION: (A) (i) 100W30wt% epoxy resin (preferably amine type epoxy resin, etc.) containing 3 epoxy groups in one molecule and (ii) 0W70wt% epoxy resin containing 2 epoxy groups in one molecule are blended with (B) (i) 95W50pts.wt. aminobenzylamine (paraamino derivative alone or a mixture of it and metaamino derivative) and (ii) preferably 20W50pts.wt. aromatic diamine (e.g., 3,5-diethyltoluene-2,4-diamine, etc.) in a ratio of preferably 0.8W1.2H of NH<sub>2</sub> group in the component B to one epoxy group in the component A, to give the aimed thermosetting composition. Addition of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rubber improves more thermal aging resistance and toughness.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-81423

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和61年(1986)4月25日
C 08 G 59/20	101 CAM	6946-4J	
59/50		6946-4J	
C 08 K 3/22		6681-4J	
C 08 L 63/00		6946-4J	
// C 09 D 3/58		6516-4J	
C 09 J 3/16		7102-4J	
D 06 M 11/12		8521-4L	
13/36		6768-4L	
15/55		6768-4L	
15/693		6768-4L	
D 21 H 1/04		7199-4L	審査請求 未請求 発明の数 4 (全8頁)
1/34		7199-4L	

⑬ 発明の名称 熱硬化性組成物

⑮ 特 願 昭59-201880

⑯ 出 願 昭59(1984)9月28日

⑰ 発 明 者 小 池 裕 之 鎌倉市台4-5-45  
 ⑰ 発 明 者 森 田 守 次 横須賀市秋谷4571-11  
 ⑰ 発 明 者 山 口 彰 宏 鎌倉市材木座1-13-24  
 ⑰ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
 ⑰ 代 理 人 弁理士 井上 雅生

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱硬化性組成物

## 2. 特許請求の範囲

- (1) (a) 1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 100~30重量%、1分子中に2個以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 0~70重量%からなるエポキシ樹脂、ならびに
- (b) アミノベンジルアミン類および芳香族ジアミン類を含有してなることを特徴とする熱硬化性組成物。
- (2) (a) 1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 100~30重量%、1分子中に2個以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 0~70重量%からなるエポキシ樹脂、
- (b) アミノベンジルアミン類および芳香族ジアミン類、ならびに
- (c) 三酸化アンチモン、
- を含有してなることを特徴とする熱硬化性組成物。

- (3) (a) 1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 100~30重量%、1分子中に2個以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 0~70重量%からなるエポキシ樹脂、
- (b) アミノベンジルアミン類および芳香族ジアミン類、ならびに
- (c) ゴム、
- を含有してなることを特徴とする熱硬化性組成物。
- (4) (a) 1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 100~30重量%、1分子中に2個以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 0~70重量%からなるエポキシ樹脂、
- (b) アミノベンジルアミン類および芳香族ジアミン類、
- (c) 三酸化アンチモン、ならびに
- (d) ゴム、
- を含有してなることを特徴とする熱硬化性組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は臭気が少なく、常温での硬化性、低湿作業性にすぐれ、かつ耐熱性にすぐれた硬化物を与える熱硬化性組成物に関する。

## 従来の技術

常温硬化型のエポキシ樹脂組成物は塗料用、接着剤用、注型用等に広く用いられている。しかし従来用いられている常温硬化型のエポキシ樹脂組成物は臭気が強かったり、硬化中に空気中の炭酸ガスを吸収して硬化不良を起したり、また得られる硬化物の耐熱性が悪かったりするために用途が制限されていた。

このような欠点を解決するために硬化剤の分子量を大きくしたり、あるいは硬化剤として芳香族アミン化合物を用いるなどが提案され、一部実用化されている。しかし、それらを用いると樹脂組成物の粘度が高くなり、作業性の面で新たな問題が生じたり、硬化物の耐熱性が低下したり、また硬化速度が小になるなどの欠点も生じている。

例えば、メタアミノベンジルアミンと、ビス

た。そこで、適当な有機溶剤を使用することも試みられたが、硬化時有機溶剤を揮散させる際、安全上、公害上の問題がある他、樹脂部分に気泡を生じ、接着性、塗料密着性、成形物強度を劣化させる。

又、メタアミノベンジルアミンを変性して液状アダクトとして用いることも試みられたが、従来の例では接着性が低下するなど、充分なものは得られていない。

そこで、本発明者はパラアミノベンジルアミンを単独又はメタアミノベンジルアミンと併用して用いることにより、硬化性及び耐熱性がさらに向上することを見出し本出願人により先に出願した。

本発明は、常温での硬化性、低湿作業性、硬化物の耐熱性、耐熱劣化性、靱性をさらに改良した熱硬化性組成物に関するものである。

すなわち、本発明は、芳香族ジアミン類をメタ・パラ混合体のアミノベンジルアミンは勿論メタアミノベンジルアミン単独とでも、ある割合で混合することにより、混合物が常温で液状になるこ

フェノールAジグリシジルエーテルからなる組成物が提案されている(米国特許 3,317,468号)が、この種の組成物は常温における硬化速度が小さく、かつ得られる硬化物の耐熱性が劣るという欠点がある。

## 発明が解決しようとする問題点

そこで、本発明者は鋭意検討の結果、ビスフェノールAジグリシジルエーテルに変え、1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂100~30重量%と、1分子中に2個以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂0~70重量%からなるエポキシ樹脂を使用することにより、上記欠点が改良され、常温硬化速度が速く、耐熱性も著しく向上した熱硬化性組成物の得られることを見出した。

しかしながら、一方の硬化剤として用いられるメタアミノベンジルアミンは、融点が約40℃で、常温で固体状で組成物中への均一混合性が悪く、混合が不充分である場合には、エポキシ樹脂との反応が均一に速やかに進行せず、接着性、塗料密着性、成形物強度が充分発揮されない欠点があっ

たとを著目し、接着剤、塗料、注型品等に使用を試みた。芳香族ジアミン類は、常温で単独では硬化性を示さないにもかかわらず、アミノベンジルアミン類との混合物はエポキシ樹脂との反応が均一に速やかに進行するとともに、アミノベンジルアミン類と同等以上の常温硬化性および耐熱性を発揮するという事を見出した。

さらに、三酸化アンチモン添加が熱劣化を防止するためにきわめて効果的であること、およびアクリル系、シリコン系等からなるゴムの添加が、耐衝撃性の向上にきわめて有効であることを見出し、本発明を完成したものである。

## 問題点を解決するための手段・作用

本発明は、

- (1) (a) 1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂100~30重量%、1分子中に2個以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂0~70重量%からなるエポキシ樹脂、ならびに
- (b) アミノベンジルアミン類および芳香族ジアミン類を含有してなることを特徴とする熱硬化性組

成物。

(2) (a) 1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 100~30重量%、1分子中に2個以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 0~70重量%からなるエポキシ樹脂。

(b) アミノベンジルアミン類および芳香族ジアミン類、ならびに

(c) 三酸化アンチモン、

を含有してなることを特徴とする熱硬化性組成物。

(3) (a) 1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 100~30重量%、1分子中に2個以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 0~70重量%からなるエポキシ樹脂。

(b) アミノベンジルアミン類および芳香族ジアミン類、ならびに

(c) ゴム、

を含有してなることを特徴とする熱硬化性組成物。

(4) (a) 1分子中に3個以上のエポキシ基を有す

リン、エピクロロヒドリンなどのエピハロヒドリンとから合成される。

アミノ基を有する化合物の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、メタアミノベンジルアミン、パラアミノベンジルアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ベンジルアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルサルファイド、ジアミノジフェニルケトン、ナフタリレンジアミン、アニリン、トルイジン、メタアミノフェノール、パラアミノフェノール、アミノナフトールなどが挙げられる。

またアミド基を有する化合物の具体例としては、フタルアミド、イソフタルアミド、テレフタルアミド、ベンズアミド、トルアミド、パラヒドロキシベンズアミド、メタ-ヒドロキシベンズア

ミド、エポキシ樹脂 100~30重量%、1分子中に2個以下のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 0~70重量%からなるエポキシ樹脂。

(b) アミノベンジルアミン類および芳香族ジアミン類、

(c) 三酸化アンチモン、ならびに

(d) ゴム、

を含有してなることを特徴とする熱硬化性組成物、である。

以下、発明の構成を作用と共に詳説する。

本発明のエポキシ樹脂としては、たとえば次のようなものが挙げられる。

#### (I) アミン系エポキシ樹脂

$\text{>N-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{}$  基を有するエポキシ樹脂で、例えばN, N, N', N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、メタ-N, N'-ジグリシジルアミノフェニルグリシジルーエーテル、N, N, N', N'-テトラグリシジルーテレフタルアミドなどの如きアミノ基やアミド基を有する化合物と、エピクロロヒドリン、メチルエピクロロヒド

リドなどが挙げられる。

これらのアミノ基またはアミド基を有する化合物において、アミノ基又はアミド基以外のヒドロキシル基、カルボキシル基、メルカプト基などのエピハロヒドリンと反応する基を有する場合、これらのエピハロヒドリンと反応する基の一部または全部がエピハロヒドリンと反応し、エポキシ基で置換されていてもよい。

#### (II) フェノール系エポキシ樹脂

ビスフェノールA-ジグリシジルーエーテル、エポトートYDCN-220(東都化成株式会社の商品)などのように、フェノール系化合物とエピハロヒドリンから合成することができる。

フェノール系化合物の具体例としては、フェノール、クレゾール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ベンジルフェノール、クミルフェノール、ナフトール、ハイドロキノ、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン、臭素化ビスフェノールA、ノボラック樹脂、クレゾールノボ

ラック樹脂、テトラフェニルエタン、トリフェニルエタンなどが挙げられる。

#### III アルコール系エポキシ樹脂

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルなどのように、アルコール系化合物とエピハロヒドリンから合成することができる。

アルコール系化合物の具体例としては、ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコールなどの1価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリカプロラクトン、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリブタジエングリコール、水添ビスフェノールA、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA・エチレンオキシド

酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、ナジック酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸などの多価カルボン酸が挙げられる。

#### IV ウレタン系エポキシ樹脂

前記した多価アルコールとジイソシアナート、およびグリシドールとから合成することができる。

ジイソシアナートの具体例としてはトリレンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフタリンジイソシアナートなどが挙げられる。

#### III その他のエポキシ樹脂

トリスエポキプロピルイソシアヌレート、グリ

付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキシド付加物などの多価アルコール、及びこれら多価アルコールと多価カルボン酸から作られるポリエステルポリオールなどが挙げられる。

#### IV 不飽和化合物のエポキシ化物

シクロペンタジエンジエポキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、ビニルシクロヘキサジエポキシド、スチレンオキシド、ユニオンカーバイド社の商品名E R L-4221, E R L-4236, E R L-4298などで知られる不飽和化合物のエポキシ化物などが挙げられる。

#### IV グリシジルエステル系エポキシ樹脂

安息香酸グリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのように、カルボン酸とエピハロヒドリンから合成することができる。

カルボン酸の具体例としては、安息香酸、パラオキシ安息香酸、ブチル安息香酸、などのモノカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル

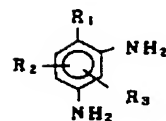
シジル(メタ)アクリレート共重合体、さらに前記したエポキシ樹脂のジイソシアナート、ジカルボン酸、多価フェノールなどによる変性樹脂などが挙げられる。

なお、硬化速度と耐熱性の点からは、3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が特に好ましく、エポキシ樹脂の種類としては、アミン系エポキシ樹脂及び、フェノール系エポキシ樹脂が特に好ましい。

本発明においては、エポキシ樹脂は単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

以上、本発明に用いられるエポキシ樹脂の具体例を列挙したが、本発明の組成物においては、全エポキシ樹脂中の100~30重量%が、1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂になるようにしなければならない。もし3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂量が30重量%未満であれば、本発明の組成物の硬化速度が遅くなるだけでなく、硬化物の耐熱性が低下する。

本発明の組成物においては、エポキシ樹脂の硬



化剤としてアミノベンジルアミン類すなわち主としてパラアミノベンジルアミン類、メタアミノベンジルアミン類およびこれらの混合物が用いられるが、この中にはメタアミノベンジルアミンやパラアミノベンジルアミンと、前記したようなエポキシ樹脂とをエポキシ基に対し、アミノ基中の活性水素が過剰となるような条件で反応して得られる生成物であるこれらのアダクトが含まれる。またこのアダクトは、分離アダクトであっても内在アダクトであっても、両者の混合したものであってもよい。これらのベンジルアミンに通常、パラ体やメタ体製造時に副生してくるオルト体が含まれていても、本発明の効果を損わない限りにおいて少量であれば精製せず、そのまま使用して差支えない。

次にアミノベンジルアミン類と共にエポキシ樹脂の硬化剤として用いる芳香族ジアミン類は次の一般式で示される。

ただし、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は炭素数1～5個の同一もしくは異なるアルキル基をさす。

たとえば、3、5-ジエチルトルエン-2、4-ジアミン又は3、5-ジエチルトルエン-2、6-ジアミンを単独又は混合して用いる。

又、 $\text{R}_1$ がメチル基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ がエチル基なる化合物を80～90重量％、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ がメチル基、 $\text{R}_3$ がメチル基なる化合物を40～10重量％混合して用いることができる。

芳香族ジアミン類は、そのもの単独ではエポキシ樹脂の硬化剤として用いても常温硬化性はなく、加熱しないと硬化しない。アミノベンジルアミン類との併用においてすぐれた常温硬化性を発揮する。

しかしてアミノベンジルアミン類と芳香族ジアミン類の混合比率は、アミノベンジルアミン類85

～50重量部に対し芳香族ジアミン類5～50重量部、好ましくは20～50重量部を使用する。芳香族ジアミンの混合割合が50重量部を超えると硬化速度が低下するので好ましくない。

さらに上記混合割合においては、混合物の融点が下がり常温で液体化し、エポキシ樹脂と反応させる場合に加熱溶解させる必要はなく作業性は向上すると共に、耐熱性が向上し、 $T_g$ が10～20℃も上昇する。

本発明の組成物において前記エポキシ樹脂と硬化剤の各成分の使用割合は、エポキシ樹脂中のエポキシ基1個に対し、アミノベンジルアミン類および芳香族ジアミン類中のアミノ基の水素が、通常0.5～1.5、好ましくは0.8～1.2個となるような割合で用いられる。

次に三酸化アンチモン( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )は、上記熱硬化性組成物に添加することにより、硬化物の耐熱劣化性が非常に向上する。その添加量は上記エポキシ樹脂100重量部に対し5～50重量部が好ましい。添加量が5重量部未満であると効果の発現は

充分でなく、また50重量部を超えると接着力が低下する。

本発明において、硬化物の靱性を向上するためには、ゴムを混合するのがよい。ゴムとしては、たとえばアクリルエステル系、シリコーン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系などがあるが、特に、アクリルエステル系、シリコーン系、共役ジエン系の重合体が好ましい。これらは単独で用いても、併用して用いてもよい。

アクリルエステル系ゴムとしては、たとえば特開昭55-18053号、又は特開昭55-21432号に開示されている。

又、シリコーン系ゴムとしては、たとえば特開昭58-180821号に開示されている。

又、共役ジエン系ゴムとしては、たとえば、1、3-ブタジエン、1、3-ペンタジエン、イソブレン、1、3-ヘキサジエン、クロロブレン、などのモノマーを重合又は共重合して製造することができ、市販品を使用することができる。

ゴムの使用量は、エポキシ樹脂 100重量部に対して、5~40重量部、好ましくは12~35重量部である。

ゴムはエポキシ樹脂に溶解させてもよい、或いは分散していてもよい。又、エポキシ樹脂に溶解させ、硬化時に粒子として析出させてもよい。又エポキシ樹脂とのグラフト共重合体でもよい。

本発明の組成物には、硬化剤および硬化促進剤としてキシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチルシクロヘキサン、ジアミノジフェニルメタン、ポリアミド樹脂、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、イミダゾール類、トリスジメチルアミノメチルフェノールなどのアミノ類や、フェノール、クレゾール、三フッ化ホウ素アミン塩などを、本発明の効果を損わない限りにおいて一部併用することができる。

また溶媒、シラン系およびチタン系カップリング剤、顔料、有機および無機フィラー、可塑剤、成状ゴム、補変性付与剤、レベリング剤、消泡剤、

タール、非反応性填料剤、低分子量ポリマー、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維、セラミック繊維などを添加して用いることもできる。

本発明の組成物は塗料、接着剤、注型、封止剤、成形材、繊維・紙などの加工剤などに用いることができる。また本発明の組成物は通常 5~200 での条件で硬化させることができる。

以下に本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。なお以下の各例における部、または%の表示は特に断わらないかぎり重量基準で示す。

#### 実施例 1

メタアミノフェノールとエピクロロヒドリンとから作られたアミン系エポキシ樹脂（商品名エポトート YDM-120、東都化成（株）、主成分の 1 分子中のエポキシ基は 3 個）82 部と、パラアミノベンジルアミン 18 部および 3, 5-ジエチルトルエン 2, 4-ジアミン 5 部とをよく混合して室温で放置したところ、170 分後にはほぼ粘着性がなくなり硬化した。この硬化物を室温で一週間放置した後、レオバイブロン試験機により硬化物の

動的粘弾性テストを行った。硬化物の耐熱性の目安としてガラス転移温度を求めたところ 175℃であった。但し、ガラス転移温度は E''（損失弾性率）がピークとなる温度とした。以下、ガラス転移温度はこの意味で用いるものとする。

#### 実施例 2

ジアミノジフェニルメタンとエピクロロヒドリンとから作られたアミン系エポキシ樹脂（商品名、エポトート YH-434、東都化成（株）、主成分の 1 分子中のエポキシ基は 4 個）と、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンから作られたフェノール系エポキシ樹脂（商品名、エピコート 828、油化シェルエポキシ（株）、主成分の 1 分子中のエポキシ基は 2 個）ならびにアミノベンジルアミンおよびトルエンジアミン（3, 5-ジエチルトルエン 2, 4-ジアミン 78% と 3, 5-ジエチルトルエン 2, 4-ジアミン 22% との混合物）を表 1 に示した量混合して粘着性がなくなるまでの時間を求め硬化時間とした。また硬化後、実施例 1 と同じように室温で一週間放置したの

ち、動的粘弾性テストによりガラス転移温度を求めた。結果は表 1 にまとめた。

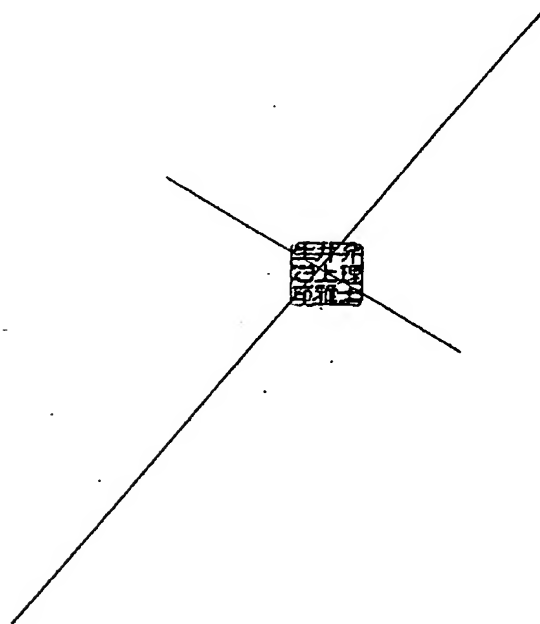


表 1

番 号	配 合 (部)					結 果	
	エポトート YH-434	エビコート 828	メタアミノ ベンジル アミン	パラアミノ ベンジル アミン	トルエン ジアミン	硬化時間 (分)	ガラス 転移温度 (°C)
1	100	0	10.7	10.7	5.3	130	215
2	80	20	9.8	9.8	4.8	140	210
3	80	40	9.0	9.0	4.5	170	200
4	40	80	8.3	8.3	4.2	210	188
5	20	80	7.4	7.4	3.7	300	149
6	0	100	6.8	6.8	3.4	540	129
7	80	20	23	0	0	200	181
8	40	60	19.5	0	0	310	184

エポキシ基は2個) 15部、およびメタアミノベンジルアミン13.1部と3, 5-ジエチルトルエン2, 4-ジアミン8.7部とを実施例1と同様にして硬化時間、ガラス転移温度を求めた。硬化時間は170分、ガラス転移温度は198℃であった。

## 実施例5

エビコート1031を40部、ビニルシクロヘキセンジエポキシド7部、エポトートYH-434 53部、メタアミノベンジルアミン12.1部、パラアミノベンジルアミン6.5部、および3, 5-ジエチルトルエン2, 4-ジアミン7.5部を実施例1と同様にして硬化時間、ガラス転移温度を求めた。硬化時間は130分、ガラス転移温度は208℃であった。

## 実施例6

次の組成で実施例1と同様の実験を行った。

エポトートYH-434	43部
ビニルシクロヘキセンジエポキシド	5部
アミノベンジルアミン	8.9部
( $\phi$ -ABA	2.8%
m-ABA	48.3%

## 実施例3

フェノールノボラック樹脂とエピクロルヒドリンとから作られるフェノール系エポキシ樹脂(商品名、エビコート154、油化シェルエポキシ(株)、主成分の1分子中のエポキシ基は3個) 80部、ビスフェノールFジグリシジルエーテル(主成分の1分子中のエポキシ基は2個) 20部、およびメタアミノベンジルアミン2.5モルとエチレングリコールジグリシジルエーテル1モルを80℃で2時間反応させて得られたアダクト体19.8部と3, 5-ジエチルトルエン2, 4-ジアミン8.5部を実施例1と同様にして硬化時間、ガラス転移温度を求めた。硬化時間は230分、ガラス転移温度は182℃であった。

## 実施例4

テトラフェニルエタンとエピクロルヒドリンとから作られたフェノール系エポキシ樹脂(商品名、エビコート1031、油化シェルエポキシ(株)、主成分の1分子中のエポキシ基は4個) 85部、ビニルシクロヘキセンジエポキシド(1分子中の

( $\phi$ -ABA 48.5%/

3, 5-ジエチルトルエン2, 4-ジアミン85%と3, 5-ジエチルトルエン2, 4-ジアミン5%との混合物 6.0部

硬化速度は110分、ガラス転移温度は195℃であった。

## 実施例7

実施例1と同量のエポキシ樹脂および硬化剤に、さらに三酸化アンチモン23部を添加してよく混合し、室温で放置したところ170分後にはほぼ粘着性がなくなり硬化した。その後空气中で200℃に長期間保ち、20℃における引張剪断強度(JIS K6850に準拠)を測定し、熱劣化性を調べた。結果は表2にまとめた。被着体は冷間圧延鋼板(JIS G3141) SPCC-SD(1.8mm厚)を用いた。

特開  
昭61  
81423  
印刷



表 2

200℃保持期間 (日)	0	10	30	90	150
三酸化アンチモン 未添加	188	110	135	108	110
三酸化アンチモン 23% 添加	188	170	172	190	185

三酸化アンチモン添加のものは未添加のものに比べて引張剪断強度の低下が少ない。

## 実施例 8

ゴム成分として、次のものを合成した。

フェノールノボラック樹脂とエピクロルヒドリンとから作られるフェノール系エポキシ樹脂（商品名、エピコート 152、油化シェルエポキシ（株）、主成分の1分子中のエポキシ基は2個）500部、アクリル酸 9部、トリエチルアミン 1部を加え、110℃まで昇温させ、8時間反応させることにより、アクリル酸残基を導入したエポキシ樹脂 508部を製した。

次にこれにブチルアクリレート 370部、アジビスジメチルバレロニトリル 1部、アジビスイソブ

チロニトリル 2部を加え、70℃で3時間と、更に90℃で1時間重合反応を行なうことによって、エポキシ樹脂とアクリルエステル系とのグラフト重合体を製した。（A1とする。）

次の組成で下記の実験を行なった。

エポトート YH- 434 43部

ビニルシクロヘキサジエポキシド 5部

A1 33部

アミノベンジルアミン 13.8部

（o-体 2.8%、m-体 48.3%、p-体 48.5%）

3、5-ジエチルトルエン2、4-ジアミン 2.7部

3、5-ジエチルトルエン2、6-ジアミン 0.8部

JISK6855アイゾット衝撃強度（試験片の材質 JISG4051-S10C）を測定したところ、12.0kg・cm/cm<sup>2</sup>であった。一方、ゴムを含有しない実施例6の場合は 8.0kg・cm/cm<sup>2</sup>で、衝撃強度の可成の向上が認められた。

## 発明の効果

以上詳述したように、本発明の熱硬化性組成物は、硬化速度が大でかつ耐熱性、耐熱劣化性、耐衝撃性にすぐれ、また硬化剤として使用するアミノベンジルアミンはm-、p-、混合物のまま利用できることから、経済的効果もきわめて大きい。

代理人 弁理士 井上 雅 生

## 手 続 補 正 書

昭和60年 7月30日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第201880号

2. 発明の名称

熱硬化性組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区墨が関三丁目2番5号

名称 (312) 三井重圧化学株式会社

代表者 沢 村 治 夫

4. 代理人 〒101

住所 東京都千代田区神田町二丁目19番地4  
上田ビル

氏名 (8477) 弁理士 井 上 雅 生  
電話 03(294)1031



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第18頁下から10行目の「ノチル」を「エチル」と訂正する。

(2) 同第21頁下から4行目の「2、4-ジアミン」を「2、6-ジアミン」と訂正する。

以 1960.7.3

方式 審査